



# METODOLOGÍAS DE EVALUACIÓN. EFICACIA DE LOS MEDIOS DE PROTECCIÓN INDIVIDUALES Y COLECTIVOS



**Jornada Técnica "Los riesgos con nanomateriales, su relación con el Reglamento REACH, proyecto Life REACHnano."  
Enrique de la Cruz Navarro– Técnico de proyectos de Seguridad  
[ecruz@itene.com](mailto:ecruz@itene.com)**

**Burjassot, 13 Noviembre 2013**

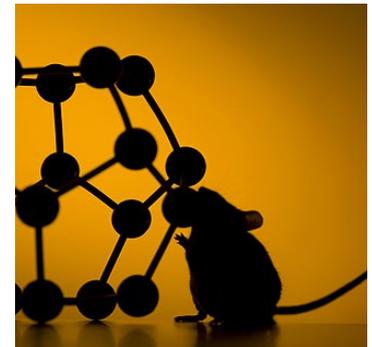
## Índice

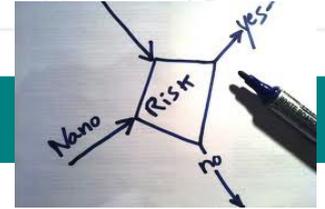
1. **Introducción: "Nanoseguridad y Riesgos de los Nanomateriales"**
2. **Metodologías de evaluación de los riesgos por exposición mediante instrumentos de medida en tiempo real "Real Time Measurement Devices"**
3. **Ejemplos prácticos: caracterización de la exposición en la fabricación de materiales reforzados**
4. **Métodos de ensayo de la eficacia de los medios de protección individuales y colectivos**





# 1. Introducción: Nanoseguridad y riesgos de los Nanomateriales





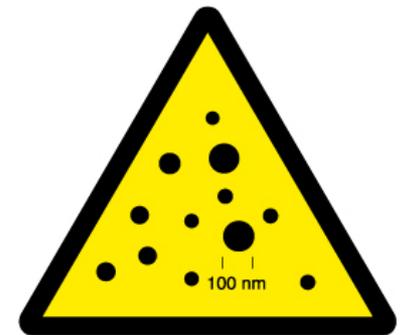
## 1. Introducción: Nanoseguridad y Riesgos de los Nanomateriales

### □ Introducción: riesgos principales, una cuestión de escala

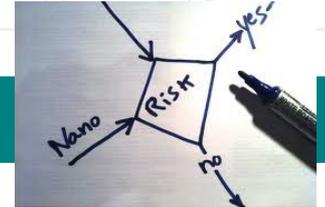
El uso de materiales nanométricos se ha extendido rápidamente, obteniendo materiales con propiedades mejoradas en diversas aplicaciones industriales, sin embargo su uso genera todavía numerosas **incertidumbres** sobre sus riesgos para la salud y el medio ambiente.

**Nuevas propiedades = Nuevos riesgos ?**

- ✓ El material a nanoescala presenta **propiedades muy diferentes** al material en escala macrométrica
- ✓ Su elevada **relación superficie / volumen** supone un aumento de su reactividad y potencial de interacción con el entorno
- ✓ Pueden **introducirse al cuerpo humano** (vías respiratorias, torrente sanguíneo , fagocitosis celular...)
- ✓ Presentan una **alta velocidad de difusión**, dificultando la aplicación de medidas de contención
- ✓ Existe un alto grado de **desconocimiento en relación a sus riesgos** para la salud y el medio ambiente



**NANO HAZARD**

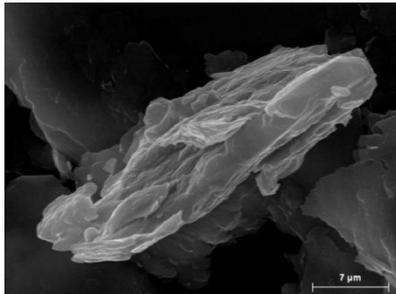


## 1. Introducción: Nanoseguridad y Riesgos de los Nanomateriales

### Introducción: estudio y caracterización de riesgos

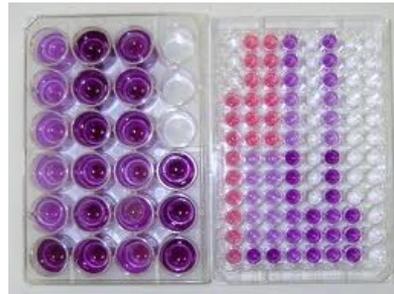
Para el estudio de sus riesgos, no existen metodologías estándares o técnicas universales, no obstante los investigadores coinciden en la necesidad de abordar las siguientes áreas:

#### Caracterización FQ y estructural



Tamaño, Forma  
Reactividad,  
Coeficiente Octanol  
agua, solubilidad, etc

#### Estudios (eco)toxicologicos



Ensayos In Vivo  
Ensayos In Vitro  
Modelos QSAR

#### Caracterización de la Exposición

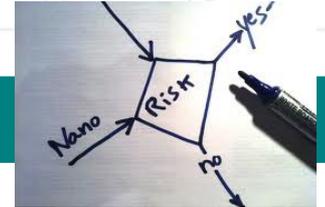


Determinación de  
los niveles de  
exposición a NPs

#### Riesgos en el consumidor



Niveles límite en  
productos de  
consumo



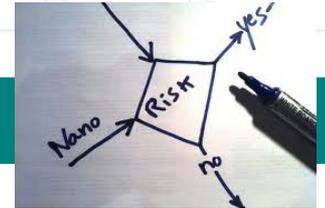
## 1. Introducción: Nanoseguridad y Riesgos de los Nanomateriales

### □ Introducción: Peligros y Exposición a NPs

- ▶ **Peligro (Hazard):** potencial para hacer un daño
- ▶ **Exposición:** medida cuantitativa del grado de presencia de un peligro determinado.
- ▶ **Riesgo:** probabilidad de que el peligro genere un daño



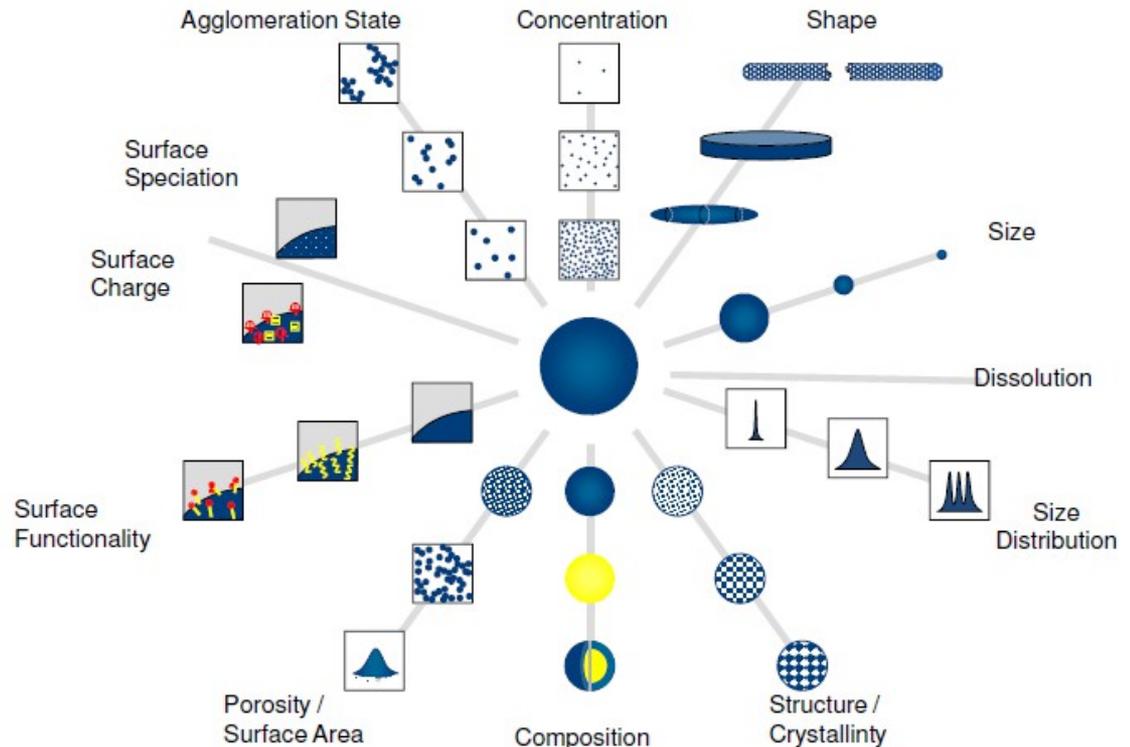
El el caso de la evaluación de los riesgo de las NPs, la **caracterización de la exposición es clave para la determinación de la existencia de un riesgo**, por ello la aplicación de métodos de medida “in situ” resulta imprescindible en la evaluación de los riesgos por exposición a NPs.

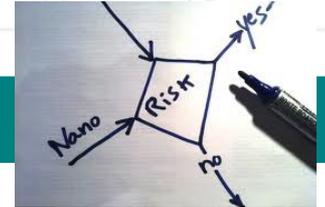


## 1. Introducción: Nanoseguridad y Riesgos de los Nanomateriales

### Introducción: parámetros principales a estudiar

- ▶ Forma
- ▶ Tamaño
- ▶ Comp. Química
- ▶ Área superficial
- ▶ Solubilidad
- ▶ Química superficial
- ▶ Aglomeración/Agregación





## 1. Introducción: Nanoseguridad y Riesgos de los Nanomateriales

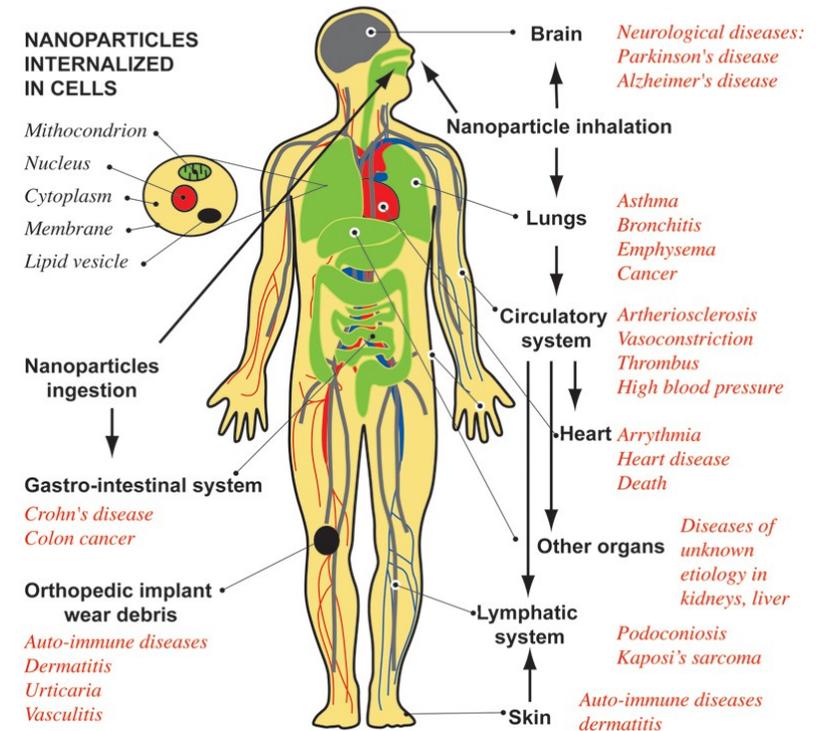
### ❑ Efectos Adversos “Hazard”

#### - Salud Humana

- ✓ Estudios recientes muestran la **habilidad de los NMs para pasar a través de las barreras biológicas**, alcanzar el torrente sanguíneo y transportarse hacia órganos primarios y secundarios.
- ✓ La **vía entrada más común en el organismo es la vía inhalatoria**, especialmente si se trata de un material poco soluble, aunque no hay que descartar la dérmica y la ingestión.
- ✓ Dependiendo de las rutas de exposición (inhalación, ingestión o dérmica), los **NMs muestran diversos patrones de biodistribución**, provocando diversos efectos como fibrosis, daños en el ADN y cáncer.

### DISEASES ASSOCIATED TO NANOPARTICLE EXPOSURE

C. Bucea, I. Pacheco, & K. Robbie, *Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity, Biointerphases 2 (2007) MR17-MR71*





## 2. Metodologías de evaluación de los riesgos por exposición mediante instrumentos de medida en tiempo real “Real Time Measurement Devices”

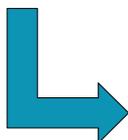


### 2. Evaluación de los riesgos por exposición “Real-Time Measurements”

El evaluación de la exposición es clave en el proceso de evaluación de riesgos, sin embargo, no existe un **consenso internacional en las técnicas de medida a emplear**, así como tipos de dosis (nº partículas, masa, surface area, etc) a emplear.

Hasta la fecha la aproximación más utilizada se conoce con el nombre de NEAT “**Nanoparticle Emission Assessment Technique (NEAT)**“, desarrollada por NIOSH-National Institute for Occupational Safety and Health:

APLICACIÓN DE  
INSTRUMENTOS DE  
MEDIDA DIRECTA  
(CPC-OPC)



CARACTERIZACIÓN  
“Off Line”  
(SEM-EDAX)



## 2. Evaluación de los riesgos por exposición “Real-Time Measurements”

### □ Aplicación de la metodología NEAT

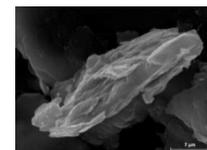


a) Caracterización del número de partículas en el área de trabajo previo al uso de materiales nanométricos (**Background**)

b) Recolección de partículas mediante bombas de muestreo personal “Air Sampler”

c) Monitorización en tiempo real mediante instrumentos de medida “In Situ” : CPC ; OPS; NSAM; FMPS; SMPS.....

d) Análisis “Off Line” mediante técnicas de análisis microscópico y técnicas de análisis químico (SEM-EDAX)

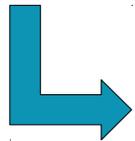


## 2. Evaluación de los riesgos por exposición “Real-Time Measurements”



### □ Aplicación de la metodología NEAT

#### ▶ Punto de Partida



Caracterización  
del “Background”

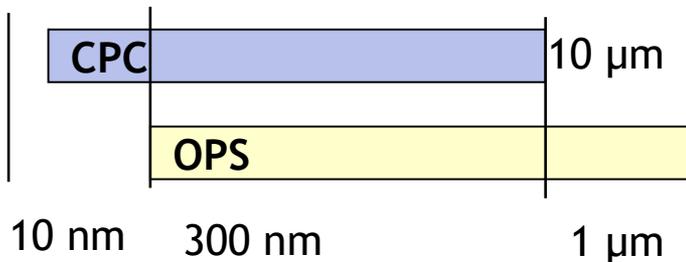
#### ✓ CPC - Condensation Particle Counter

TSI 3007: rango de tamaño 10 - 1000 nm con un rango de concentración de 0 to 100,000 partículas/cc.



#### ✓ OPC(S)- Optical Particle Counter/Sizer

OPC 3330 TSI : rango de tamaños de 300 nm a 10 μm con 16 canales simultaneos



### 2. Evaluación de los riesgos por exposición “Real-Time Measurements”

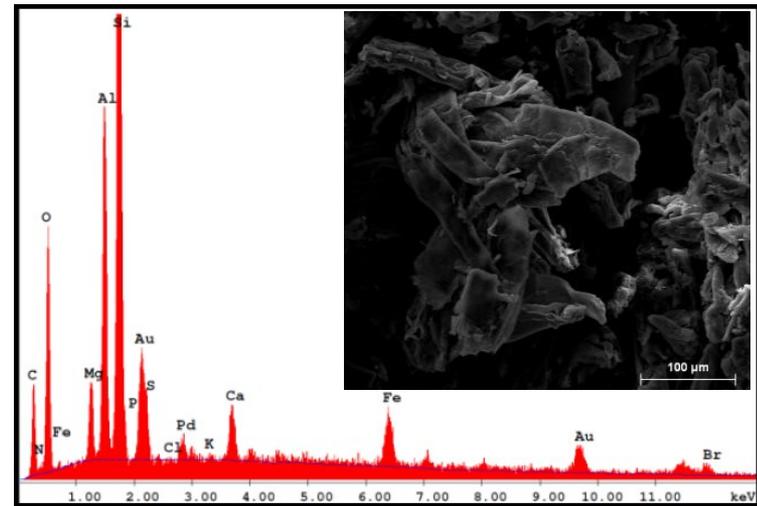


#### □ Aplicación de la metodología NEAT

Caracterización del  
Background (Concentración  
de NP)



Masa, Tamaño, Distribución de  
tamaños, area superficial,...



Análisis de partículas mediante  
técnicas complejas

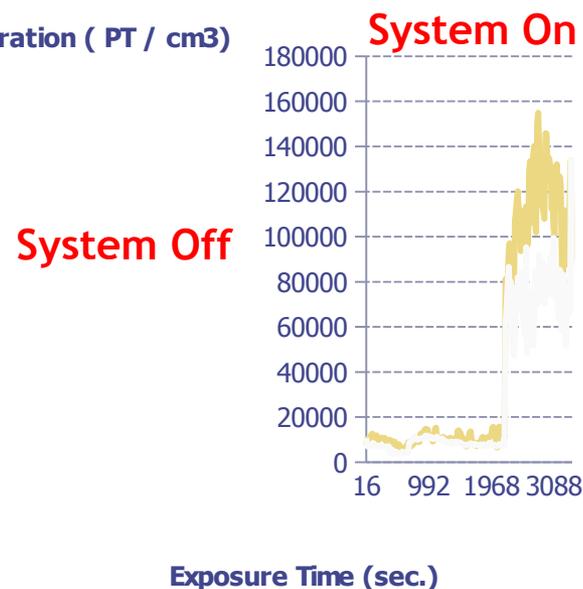


## 2. Evaluación de los riesgos por exposición “Real-Time Measurements”

### ► Protocolo básico de Evaluación

1. Análisis de proceso productivo, condiciones operativas, tiempos de producción y uso de EPIs
2. Medidas “System Off”, para la medición de los niveles de NPs en condiciones de parada
3. Medidas “System On” para la detección de cambios en los niveles de partículas que puedan atribuirse al uso de NPs
4. Análisis comparativo de los niveles de NPs
5. Recolección de NPs con filtros de retención para la el análisis gravimétrico y elemental
6. Interpretación de datos

Number Concentration ( PT / cm<sup>3</sup>)

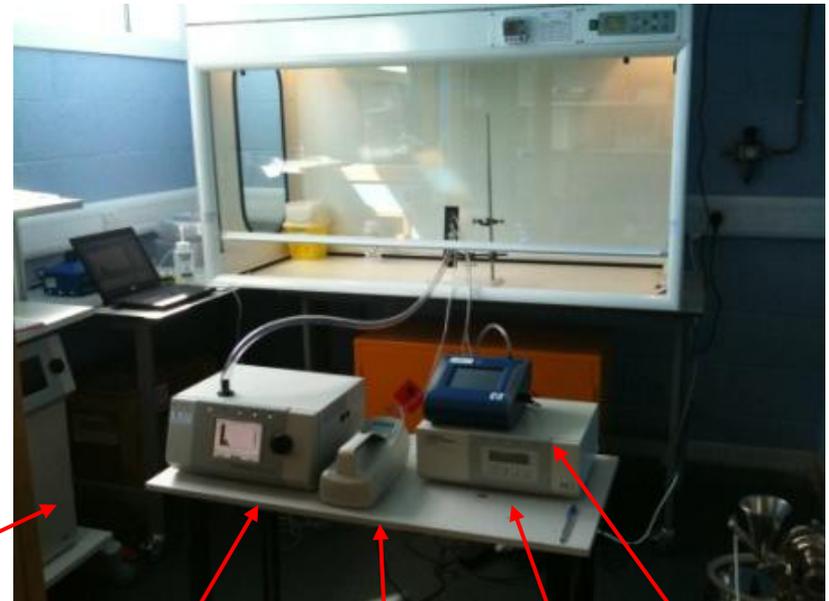


Exposure Time (sec.)

## 2. Evaluación de los riesgos por exposición “Real-Time Measurements”

### ► Protocolo Avanzado de Evaluación

1. Aplicación de instrumentos de mayor precisión
2. Uso de analizadores de área superficial (TSI AeroTrak™ 9000- NSAM)
3. Empleo de combinaciones de equipo para examinar el comportamiento de las NPs en detalle



FMPS 3091

APS -  
Aerodynamic  
Particle Sizer

CPC 3007

NSAM

Dusk Track



## 2. Evaluación de los riesgos por exposición “Real-Time Measurements”

### ☐ Medidas de Exposición (Metrics)

1. Concentración de Partículas por unidad de volumen (pt/cm<sup>3</sup>)
2. Medidas de masa convencionales (mg/m<sup>3</sup>)
3. Área Superfial (Surface area - μg/cm<sup>3</sup>)

Number Concentration (pt/cm <sup>3</sup> )	Mass Concentration (mg/m <sup>3</sup> )	Surface area (μm/cm <sup>3</sup> )
CPC	OPS	OPS
OPS	ELPI	FMPS
Water -CPC	Dust Track	AeroTrak / NSAM



### 3. Ejemplos prácticos: caracterización de la exposición en la fabricación de materiales reforzados



## 3. Ejemplos Prácticos

### ❑ Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

#### ▶ Procesado de NPs para la fabricación de nanocomposites

El refuerzo de materiales de envase conlleva el procesado de diversas cargas de tamaño nanométrico, principalmente óxidos metálicos, Ag-NPs o arcillas, cada una con diversas aplicaciones industriales.



	Tipos de Nanopartículas	Aplicaciones
<b>Apl ica cio ne s en En vas e y Em bal aje</b>	Nanoarcillas	Cargas de refuerzo para mejorar las propiedades barrera del embalaje.
	Nanopartículas de plata	Cargas de refuerzo para mejorar propiedades barrera y efecto antimicrobiano.
	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	Cargas de refuerzo para mejorar propiedades de protección UV y rasgado del material
	Nanopartículas de SiO <sub>2</sub>	Cargas de refuerzo para mejorar propiedades mecánicas barrera y antirasgado.
	Nanopartículas de ZnO	Cargas de refuerzo para mejorar la estabilidad térmica, protección ultravioleta y resistencia a la humedad.
	Nanowhiskers de celulosa	Cargas de refuerzo para mejorar la degradabilidad del material, propiedades mecánicas y transparencia.



## 3. Ejemplos Prácticos

- ❑ **Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados**



Con objeto de conocer los riesgos durante el procesado de nanocargas se aplicó la metodología NEAT descrita. El diseño de muestreo fue el siguiente:

1. Evaluación previa de la bibliografía (Doc. Especializada, publicaciones científicas, etc) y análisis de los procesos de producción.
2. Caracterización del nivel de fondo “background” de nanopartículas en condiciones de no actividad
3. Mediciones “in situ” del nivel de partículas durante el procesado mediante instrumentos de medida directa (Ej. CPC + OPS)
4. Análisis e interpretación de los datos

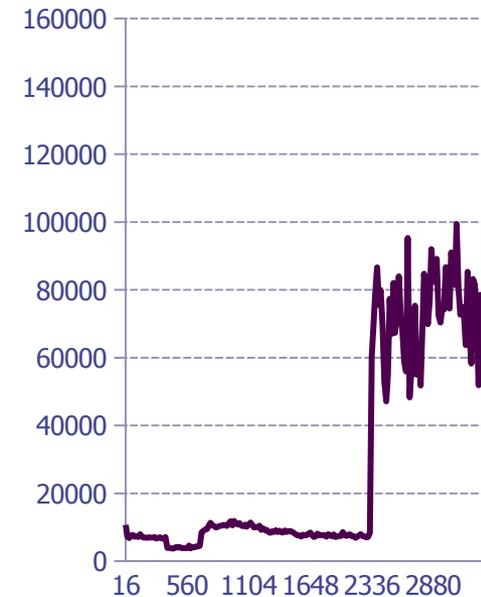
## 3. Ejemplos Prácticos

- ❑ Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

- ▶ Procesado de nano-arcillas



Number Concentration ( PT / cm<sup>3</sup>)



Exposure Time (sec.)

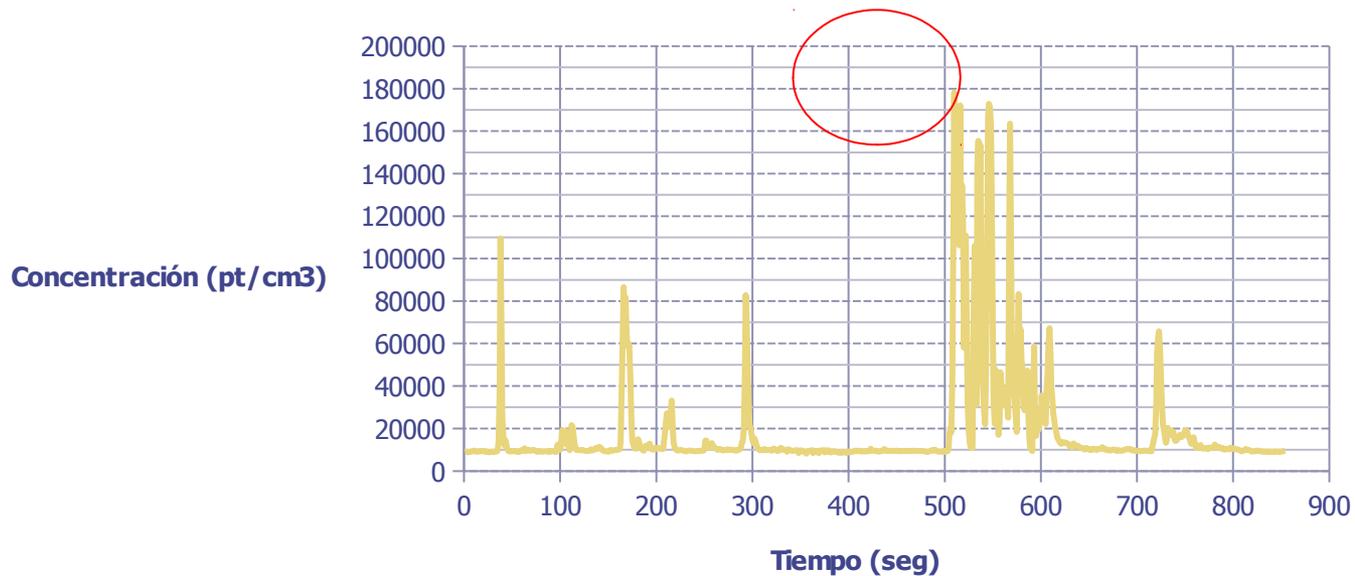


## 3. Ejemplos Prácticos

- ❑ Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

### ► Procesado de celulosas

#### CPC



## 3. Ejemplos Prácticos

### ❑ Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

#### ▶ Procesado de NPs para la fabricación de nuevos materiales de construcción

El refuerzo de materiales de construcción conlleva el procesado de diversas cargas de tamaño nanométrico, incluyendo organoarcillas y diversos óxidos metálicos:

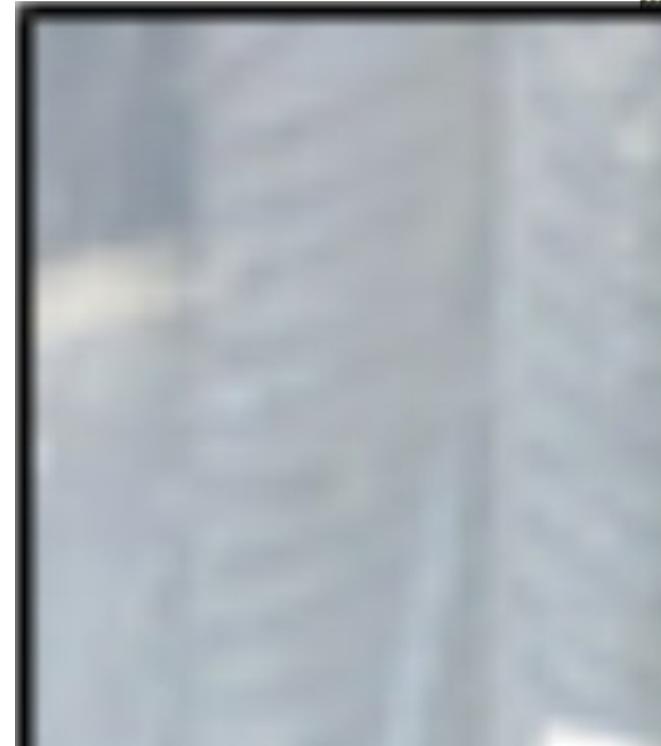
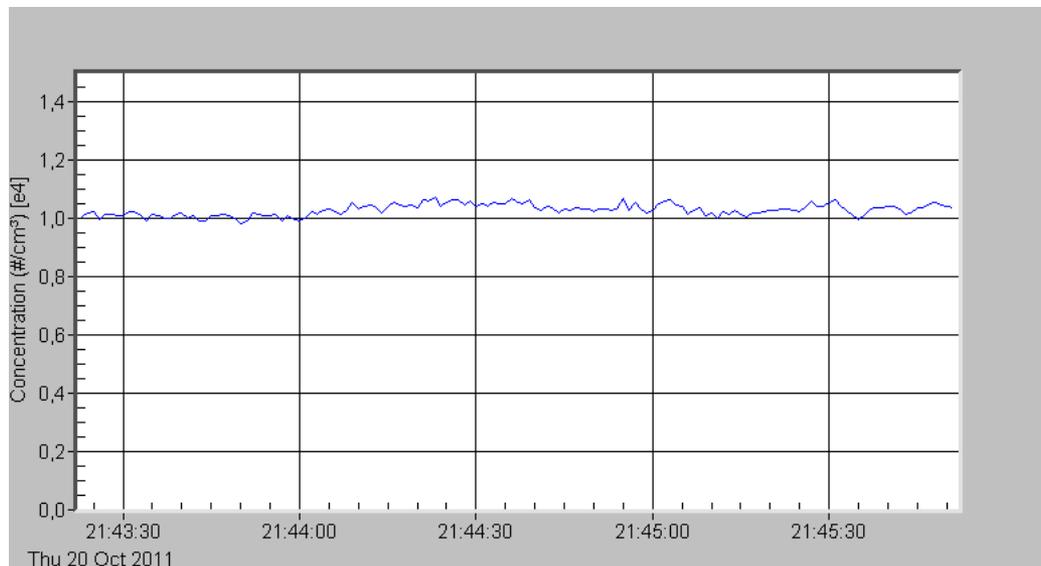


	Tipos de Nanoparticulas	Aplicaciones
<b>Apl ica cio ne s en Co nst ruc ció n</b>	Organoarcillas funcionalizadas	Cargas de refuerzo para materiales poliméricos y aditivos para cemento.
	Nanopartículas de sílice funcionalizadas	Aditivos para cementos y para polímeros, mejora de propiedades
	Nanopartículas de dióxido de Titanio	Preparación de materiales en base cemento para aportar propiedades descontaminantes y autolimpiantes
	Nanotubos de carbono funcionalizados	Mejora de la propiedades mecánicas en polímeros y cementos

## 3. Ejemplos Prácticos

- ❑ Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

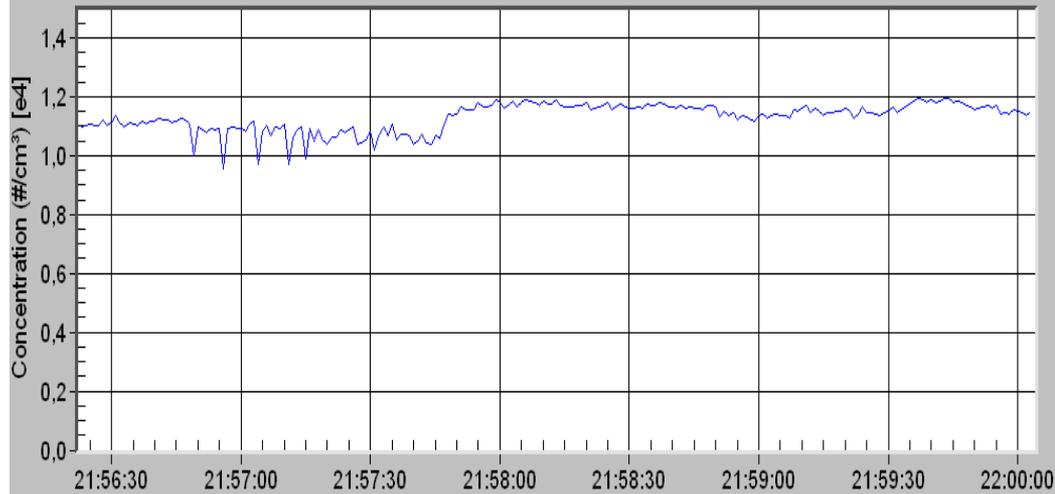
▶ Proceso de Pesada en Balanza de Precisión de SiO<sub>2</sub>



## 3. Ejemplos Prácticos

- ❑ Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

▶ Proceso de funcionalización de NPs de SiO<sub>2</sub>

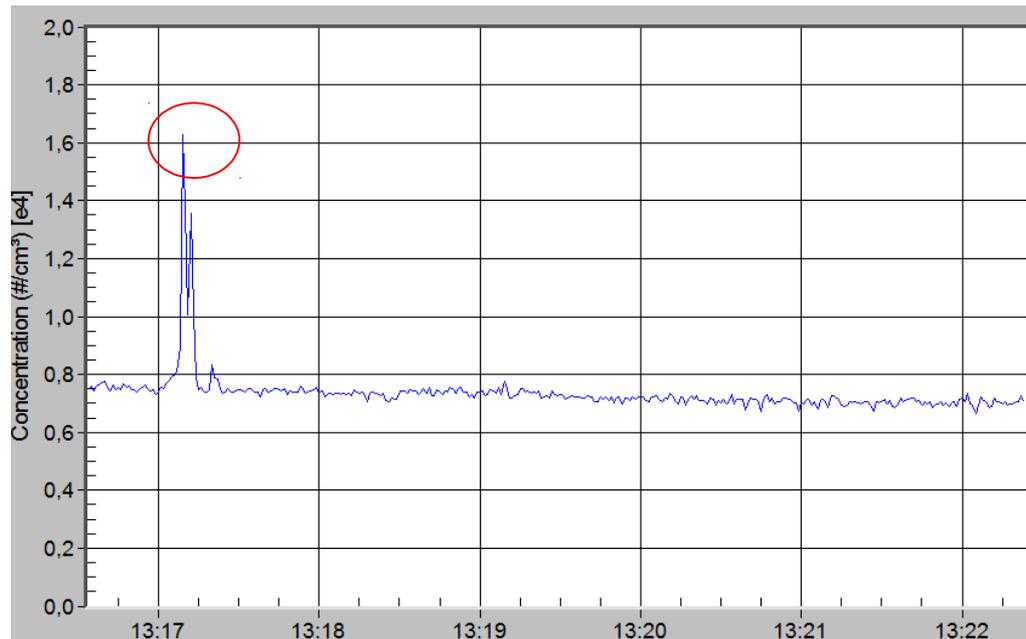


Thu 20 Oct 2011

## 3. Ejemplos Prácticos

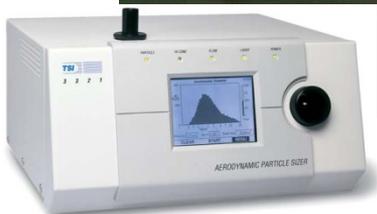
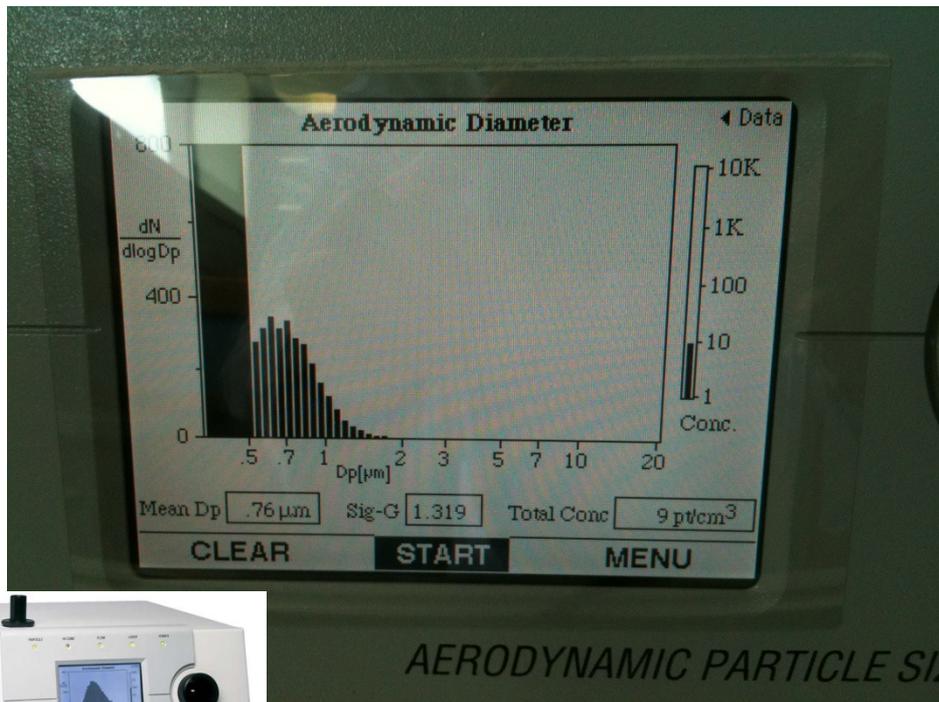
- ❑ Caracterización de la Exposición en el procesado de Nanocargas para la fabricación de Materiales reforzados

### ► Proceso de aditivación de cementos



## 3. Ejemplos Prácticos

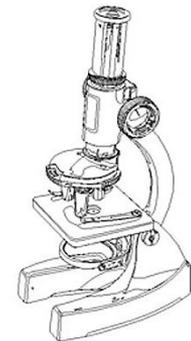
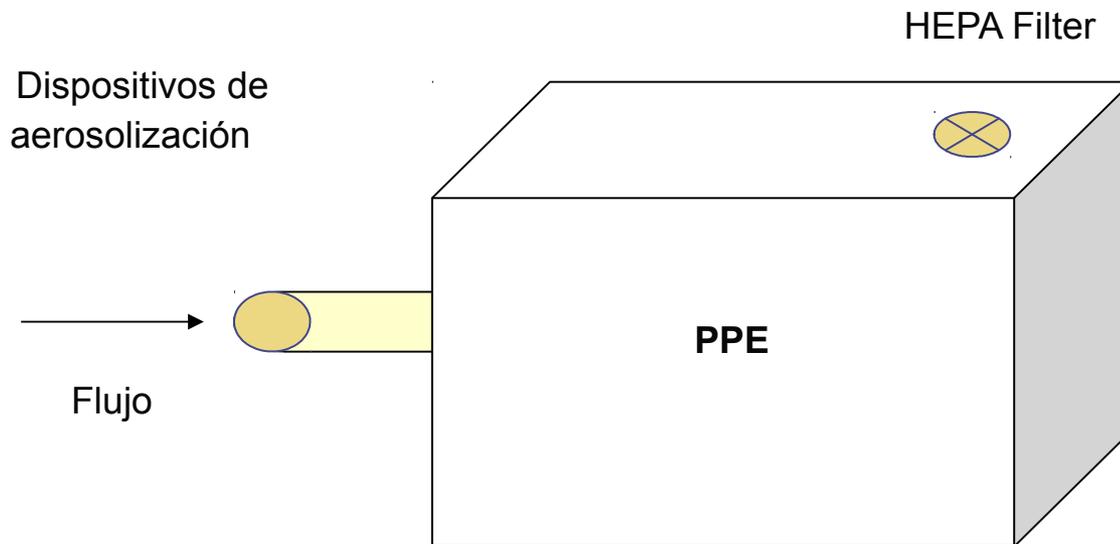
### ► Caracterización del diámetro aerodinámico (Incienso)



## 3. Ejemplos Prácticos

### ► Caracterización del comportamiento de aerosoles de NPs

- ✓ Aplicación de equipos de medida en la caracterización del comportamiento de las partículas, patrones de dispersión y tiempos de sedimentación.



Lab Analysis -  
ITENE (MO - SEM)

## 3. Ejemplos Prácticos

### ► Caracterización de la eficacia de Medidas de Gestión (MGRs)

- ✓ Aplicación de equipos de medida en la monitorización de NPs en ambiente controlado para la determinación de la eficacia de Equipos de protección personal (EPIs) y medidas colectivas de protección





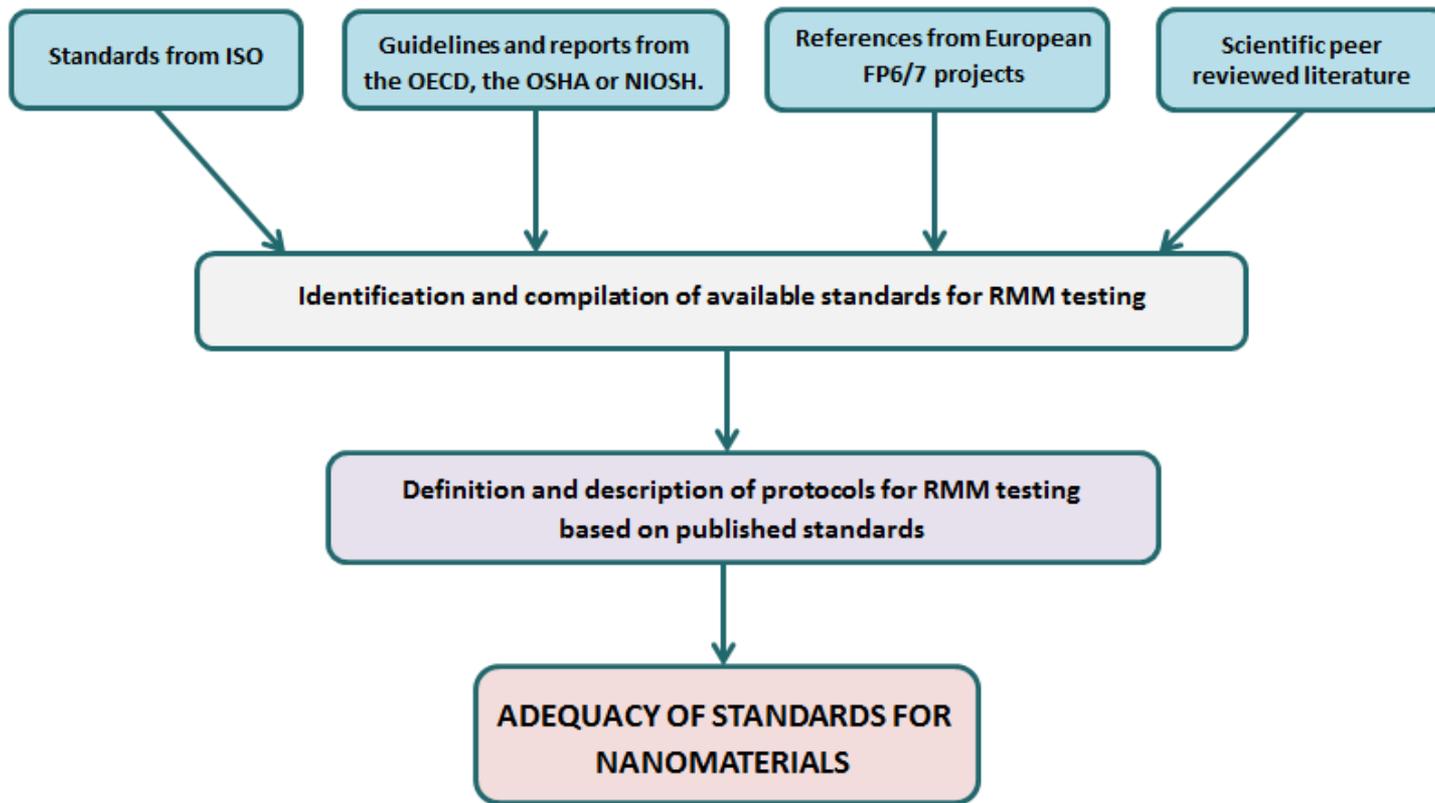
## 4. Métodos de ensayo de la eficacia de los medios de protección individuales y colectivos





## 4. Métodos de ensayo

! Diseño de la puesta en marcha de distintos ensayos

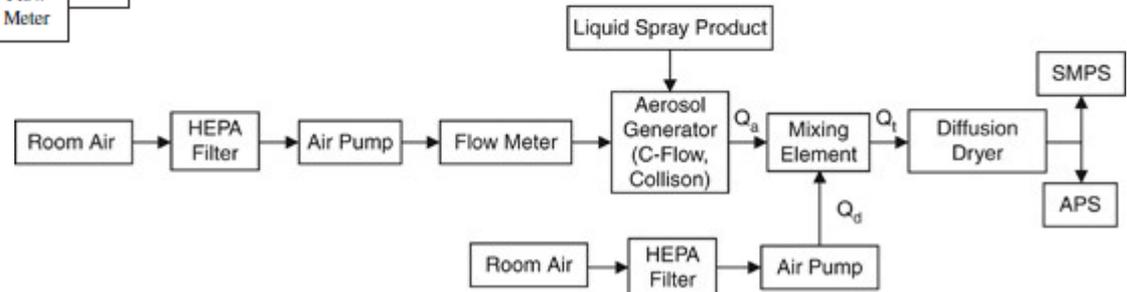
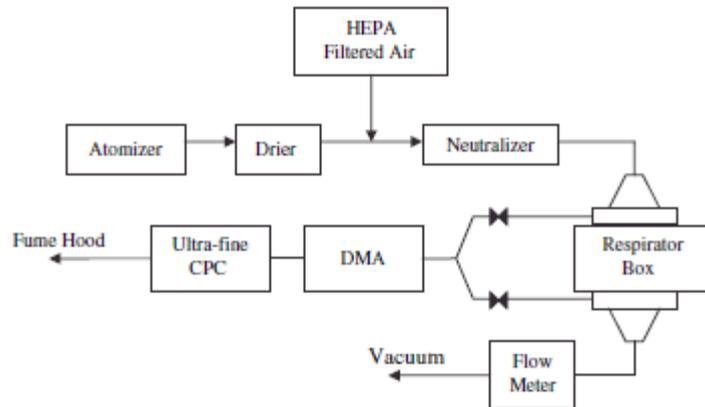




## 4. Métodos de ensayo

### Generación de nanopartículas

- ✓ Dos clases de métodos



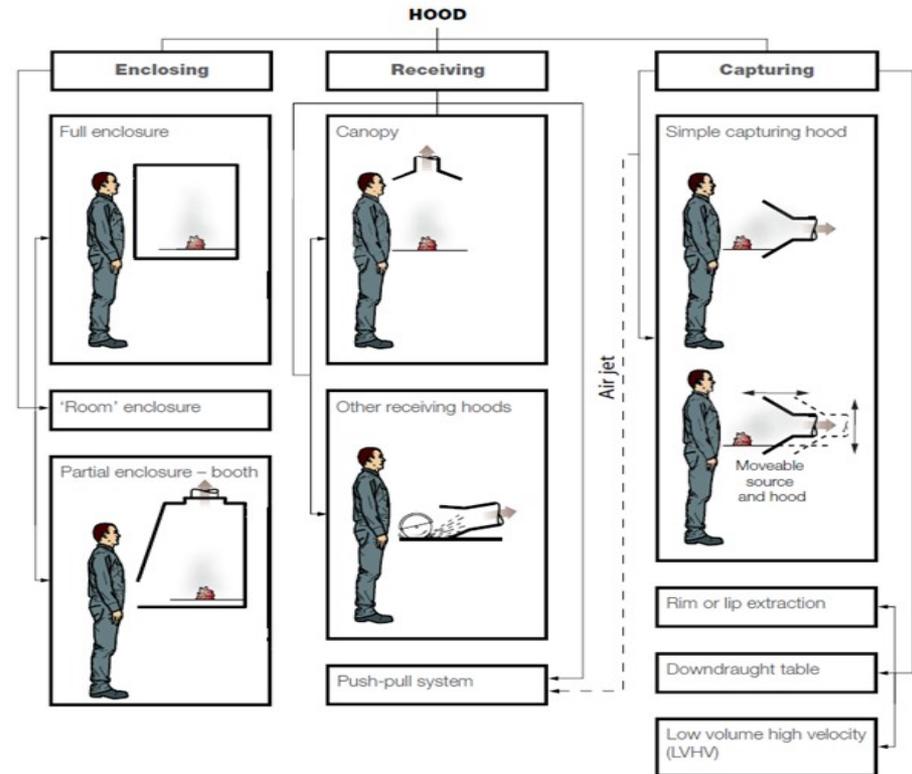
## 4. Métodos de ensayo

### Protecciones colectivas: estrategias

- ✓ Enclaustrado y aislamiento de las nanopartículas.
- ✓ Recolección y captura de las nanopartículas.

### Evaluación

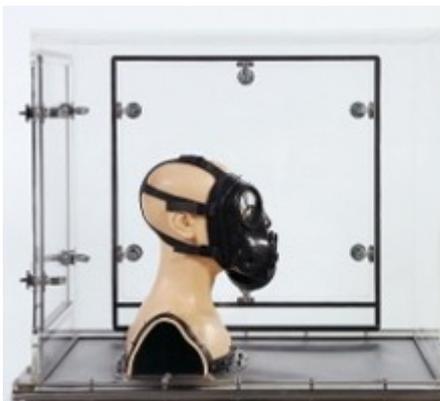
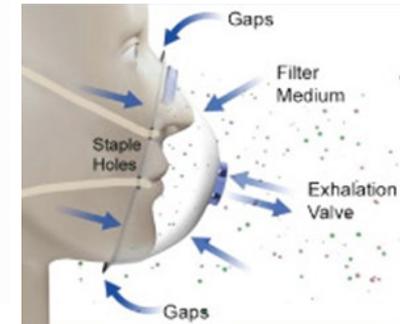
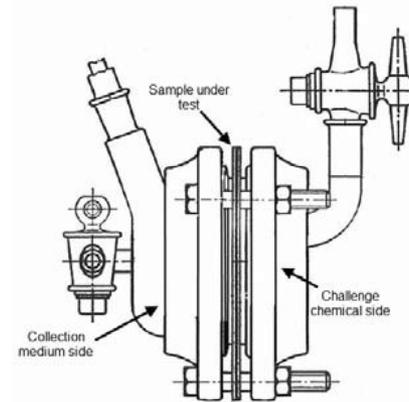
- ✓ Evaluación de los filtros de eliminación
- ✓ Medida de la dispersión de las NPs



### 4. Métodos de ensayo

#### □ Protecciones respiratorias personales

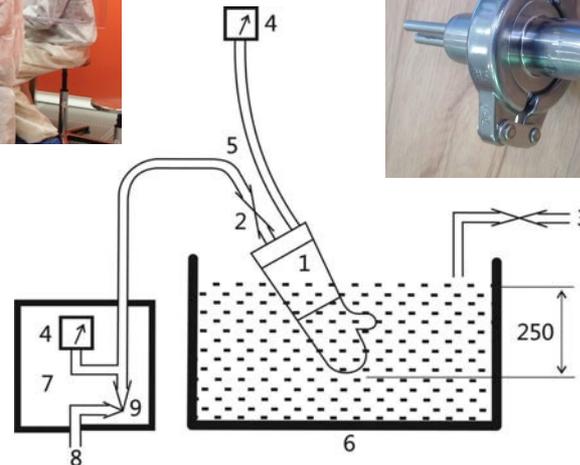
- ✓ Evaluación del filtro.
- ✓ Evaluación del nivel de filtrado de la máscara.
- ✓ Evaluación del sellado de la máscara



## 4. Métodos de ensayo

### ☐ Protecciones por contacto

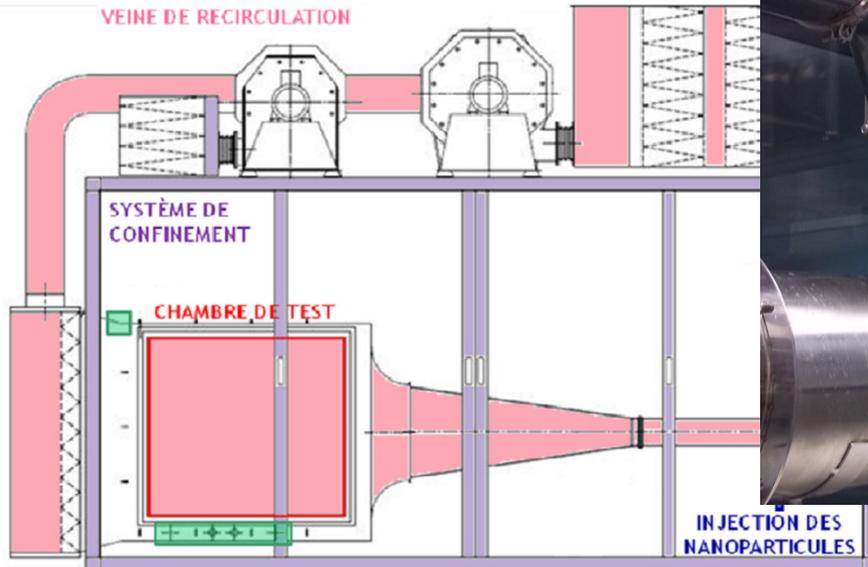
- ✓ Evaluación de la transmisibilidad del material.
- ✓ Evaluación de la eficiencia de los guantes, batas, etc.
- ✓ Evaluación la superficie protegida.



### 4. Métodos de ensayo

#### ☐ Ambiente controlado

- ✓ Condiciones de ensayo controladas.
- ✓ Eliminación de focos de NPs desconocidos.
- ✓ Protección del investigador.





## 4. Métodos de ensayo

### □ Ejemplos de clasificaciones de eficiencia standard

- ✓ Condiciones de ensayo controladas y limitadas.
- ✓ Clasificación de filtros para aerosol de 0.3µm.
- ✓ Test de ajuste cualitativos o cuantitativos.
- ✓ Tamaños de las partículas del rango del micrómetro.

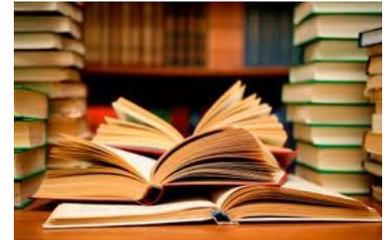


Filter Designation	Minimum Efficiency	Test Agent
N100	99.97%	NaCl
N99	99%	NaCl
N95	95%	NaCl
R100	99.97%	DOP
R99	99%	DOP
R95	95%	DOP
P100	99.97%	DOP
P99	99%	DOP
P95	95%	DOP

Type	Approximate collection efficiencies
Fabric filter	Can rise to over 99.9%
Cyclone	2 µm particle – zero 5 µm particle – 50% 8 µm particle – 100%.
Electrostatic precipitator	1 to 5 µm – 80 to 99% 5 to 10 µm – 99%+
Wet scrubber (venturi, spray collector, wet cyclone)	More than 5 µm – 96% 1 to 5 µm – 20 to 80%.



## Referencias



## 4. Referencias

### Guías de Apoyo

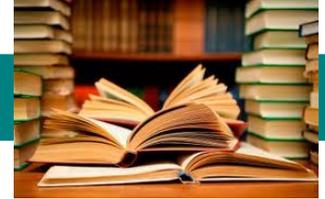
- ✓ Workplace exposure to nanoparticles - EU/OSHA
- ✓ Approches to Safe Nanotechnology
- ✓ Exposure to nanomaterials in consumer products RIVM

### Plataformas de Nanotecnología

- ✓ Nanosafetycluster - [www.nanosafetycluster.eu](http://www.nanosafetycluster.eu)
- ✓ Nanofutures - [www.nanofutures.eu](http://www.nanofutures.eu)
- ✓ NanoSpain - [www.nanospain.org](http://www.nanospain.org)
- ✓ Nanocode - [www.nanocode.eu](http://www.nanocode.eu)

### Recursos

- ✓ QNANO Resarch Infraestructure
- ✓ JRC- ENMs repository





**GRACIAS POR SU ATENCIÓN**  
[ecruz@itene.com](mailto:ecruz@itene.com)

**Agradecimientos:**

